

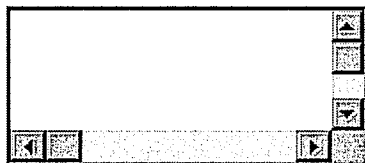
DE19600025

Preparation of fatty acids with low acid values, useful as precursors for esterification reactions

Publication number: DE19600025
Publication date: 1997-07-10
Inventor: GUTSCHE BERNHARD DR (DE); JORDAN VOLKMAR DR (DE); WOLLMANN GERHARD DR (DE); LINDEMANN MANFRED DR (DE); RIGAL JEAN (FR); ARMENGAUD RENE (FR); CORMARY BERNARD (FR)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- **international:** **C07C67/60; C07C67/00;** (IPC1-7): B01J31/10; C07C69/30; C07C67/08; C07C67/60
- **European:** C07C67/60
Application number: DE19961000025 19960103
Priority number(s): DE19961000025 19960103

Preparation of fatty substances by esterifying a starting material containing free fatty acids with alcohols in the presence of acid catalysts and then subjecting the product mixture to further processing stages, comprises the following steps : (a) fats and oils with an acid value of up to 60 are passed along with lower aliphatic alcohols over an acidic catalyst bed to lower the acid value to 1 - 6 ; (b) water and excess alcohol are separated from the first pre-esterification product ; (c) extra alcohol is added to the purified first pre-esterification product and the mixture is passed over an acidic catalyst bed again to reduce the acid value to 0.1 - 0.9 ; and (d) the second pre-esterification product is esterified and / or hydrogenated by standard techniques without any intermediate cleaning steps.

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.



The invention relates to a method to the preparation of fat materials, subsequent processed with which first the fatty acids in presence of acidic catalysts with alcohols, contained in the starting material, become esterified and.

State of the art

Native fats and oils nearly always contain considerable amounts of free fatty acids, whereby that content - depending upon origin of the material and its history - is in a wide range and nearly always above 3 weight percentage. These contents of free fatty acids lead with the different methods to the subsequent treatment of the fats and oils - like z. B. the hydrogenation, cleavage and in particular transesterification - to problems. Therefore a pretreatment of the fats and oils, lowered with which the portions of free fatty acids become by transfer into corresponding fatty acid esters, is required. In the frame of a Vorveresterung so the fatty acids can become in the corresponding alkyl and/or glycerol ester transferred. It is a method to the esterification of fats and oils known, which becomes conducted in presence of alkaline catalysts with 240 DEG C and 20 bar (Ullmann encyclopedia of the technical chemistry, 4. Edition, band 11 (1976), page 432). This type of the Vorveresterung with methanol presupposes the use of expensive pressure reactors. Likewise from the literature known is the esterification of the free fatty acids in fats and/or oils with monofunctional low alcohols, in particular methanol, in homogeneous phase by means of acidic catalysis, z. B. using p-toluenesulfonic acid as catalyst. This method requires however a relative difficult catalyst separation. By washing with methanol the catalyst as well as the reaction water separated can become. It is however required in addition to add Schleppmittel to the oil a liquid - essentially with the oil phase not mixable - preferred becomes glycerol as Schleppmittel used (DE OS 33 19 590). The disadvantages of this method lie particularly in the fact that an incomplete separation of the catalyst z. B. with subsequent hydrogenation to the inhibition of the corresponding hydrogenation catalysts leads. In the EP 0,192,035 is a method for neutralizing native fats and oils described, used with which acidic solid ion exchange resins become as catalysts, and after whose separation of the reaction mixture the reaction water remote becomes. In accordance with this method an high methanol surplus required can be attained around a sufficient reduction of the acid value.

The object of the instant invention consisted of developing a technical light method which can be accomplished with which one can lower the acid value of fats and/or oils so far that one can process these subsequent direct in actual known manner, z. B. Gaps, Umestern and/or hydrogenation.

Description of the invention

Subject-matter of the invention is therefore a method to the preparation of fat materials, with which one in the starting material contained free fatty acids in presence of acidic catalysts with alcohols esterified and the product mixture subsequent processed, in the manner that one

- a) And the acid value leads fats and oils with an acid value of up to 60 together with low aliphatic alcohols over an acidic catalyst bed on a value between 1 and 6 lowered, subsequent
- b) from that 1. Vorveresterungsprodukt reaction water and excess alcohol separates,
- c) the cleaned 1. Vorveresterungsprodukt bottom addition of other alcohol over an acidic catalyst bed leads and the acid value again thereby on values from 0,1 to 0,9 lowered, and
- d) 2. Vorveresterungsprodukt without other purification in actual known manner umestert and/or hydrogenated.

It was now surprisingly found that with the invention process on the basis of acid values over 60, acid values from 0,4 and fewer achieved to become to be able. Furthermore a

separation of the reaction water is not necessary after the second step, whereby less methanolhaltiges effluent results and additional z. B. in the case of the preferable embodiment, a subsequent transesterification, the amount at low alcohol reduced which can be added will can, since with the water also the excess alcohol remains in the product.

Fats and oils

The fats and/or oils which can be used with the invention process as starting materials can be the conventional natural vegetable or animal fats or oils. To it belong for example palm oil, Palmkernöl, cotton seed oil, rapeseed oils, Kokosöl, peanut oil, olive oils, linseed oil, Babassuöl, dte oil, Olivenkernöl, Meadowfoamöl, Chaulmoograöl, Korianderöl, soya oil, castor oils, Lardöl, beef tallow, Schweineschmalz, fish oil, as well as sunflower oil and rapeseed oils of old and new breeding. The main components of these fats and oils are Glyceride of several kinds of fatty acids, which contain considerable amounts at impurities as for instance of aldehyde compounds, Phospholipidverbindungen and free fatty acids. These materials can become direct used. Beside the natural Fettsäureglyceriden also synthetic Fettsäureglyceride can become used, which one z. B. by esterification from glycerol with fatty acids receives. Bottom fatty acids are thereby aliphatic carboxylic acids of the formula (I) to be understood,

$R < 1 > \text{CO-OH}$ (I)

in the $R < 1 > \text{CO}$ for an aliphatic, linear or branched acyl radical with 6 to 22 carbon atoms and 0, 1, 2 and/or 3 double bonds stands.

Typical examples are caproic acid, caprylic acid, 2-Ethylhexansäure, capric acid, lauric acid, ISO-triDEK-acidify, myristic acid, palmitic acid, Palmoleinsäure, stearic acid, isostearic acid, oleic acid, Elaidinsäure, Petroselinsäure, linoleic acid, linolenic acid, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, behenic acid and Erucasäure as well as their technical mixtures, the z. B. result during the pressure splitting of natural fats and oils, with the reduction from aldehydes the Roelen' Oxosynthese or the dimerization of unsaturated fatty acids.

Prefered ones are technical fatty acids with 12 to 18 carbon atoms as for example Kokos, Palm, Palmkern or tallow fatty acid.

As Fettsäureglyceride in the sense of the instant invention both Fettsäuretriglyceride, and corresponding Fettsäurepartialglyceride can, as mono and Diglyceride as well as their mixtures used become.

The acid value of the natural fats and oils, and thus their content at free fatty acids can vary in wide ranges. Thus for example the acid value of the commercial crude Kokosöls does not lie over 20. With other vegetable oils the acid value of good qualities of bottom 10 lies; with inferior qualities can become values from 20 to 25 observed. Technical Talge, and to be acted to possess - a content at free fatty acids of 1 to 20 weight percentage corresponding - the acid values from 1 to 40, evaluated after their acid value, whereby occasional also still higher values can occur. In extreme cases the acid value of the starting material can reach values of 60 and by means of it.

Alcohols

In the frame of the instant invention the fats and oils mentioned with low alcohols with 1 to 4 C-atoms can, like z. B. Butanol, isopropanol, propanol, ethanol and/or methanol reacted become. Besides also water-soluble polyols can such as z. B. Ethylene glycols and/or glycerol used become. Particularly preferred becomes methanol, ethanol and/or glycerol used.

Catalysts

In the sense of the instant invention acidic esterification catalysts, in particular strong acidic cation exchange resins, can become with free sulfonic acid groups at polymer matrix and/or with Alkylsulfonsäuresiloxan modified silica gel used. According to invention suitable catalysts are particularly such resin types with macroporous structure, which make an intensive contact possible between the oil phase and the Feststoffphase due to the large surface area. Suitable catalyst types are in the literature multiple designated z. B. in Ullmann's Encyklopädie of the technical chemistry, 3. Edition, 8. Band. Munich Berlin 1957, pages 806 to 817. Typical examples for catalysts which can be used according to invention are the exchange resins sold of the firm Bayer the bottom trademark Lewatit TM, as well as the catalysts sold of the firm Rohm and Haas the bottom name Amberlyst TM. Inorganic catalysts on basis of modified silica gel, how they are 9/91 described in the BMFT report BED/22-0319035A, and how they become of the firm Degussa the bottom trade name Deloxan TM ASP sold, are suitable likewise. Particularly preferred becomes the subsequent catalysts used: K 2631 of the firm Bayer, Amberlyst TM 15 DRY, 15 WET, 16 DRY, 16 WET as well as 36 DRY and 36 WET of the firm Rohm and Haas.

Method

In the invention process the alcohol present into the Triglyceridgemisch starting material the present portion of free fatty acids in presence of the acidic cation exchange resins also in the excess becomes esterified. As starting material thereby fats and/or oils with an acid value of up to 60, for example between 5 and 60, are suitable preferably between 6 and 40, in particular between 8 and 25. These preferably become common with 5 to 20 to 7 to 15 Gew. - % - related to the used fats and/or oils - of a low alcohol over the catalyst bed passed. After the first reaction step this acid value can become on a value between 1 and 4, preferably between 1,5 and 3 reduced. The subsequent separation of the reaction water common preferred by means of a drop film evaporator, made with the excess alcohol, more conceivable are however also different methods such as z. B. by rectification. Particularly preferred is methods, which make a selective separation possible of the water, D. h. with those the excess alcohol in the precursor remains and for the other esterification for the order stands. In this sense drying agent leaves itself such as z. B. Molecular sieves began, further to the selective adsorption suitable are also hydrogels. Besides the separation of the water can take place also by means of Pervaporation or steam permeation. For the second reaction step again 5 to 20 becomes, preferably 7 to 15 Gew. - % - related to the used fats and/or oils - low alcohol course-feeds and common with that 1. Vorveresterungsprodukt over an other catalyst bed passed. One receives fats and/or oils with an acid value to subsequent ones from 0,1 to 0,9. These can become direct, without work up processed, the reaction water as well as the excess alcohol can in the product remain, without impairing the subsequent subsequent treatment negative. It is particularly favourable that reduced with a subsequent transesterification, preferably conducted can become in accordance with the DE 39 32 514, the contents at low alcohol which can be added.

The reaction will bottom comparatively mild reaction conditions conducted, in order to avoid so a possible transesterification of the triglycerides with the alcohol. The reaction temperature is dependent of the catalyst and its thermal stability. At the use of the ion exchange resins one works preferred at a temperature within the range of 40 to 70, in particular 50 to 65 DEG C. The modified silica gels exhibit a better thermal stability, therefore can be worked at a temperature within the range of 40 to 150, in particular 55 to 120 DEG C. In a preferable embodiment the made conversion with a temperature within the range of 55 to 65 DEG C bottom use of methanol as alcohol component and using an acidic ion exchange resin as catalyst. The reaction can become also with elevated pressure, for example 2 to 5 bar, conducted. There is in addition no particular pressure reactors required.

Particularly preferred is an embodiment with which one the used oil and/or fat still other fatty acids adds. These fatty acids preferably originate from the Glycerinphase resulting with the transesterification, in which they are present first in form of the corresponding soap. By addition of acidic one, z. B. Hydrochloric acid or sulfuric acid, can be set free the fatty acids. Subsequent ones become still the corresponding alkali and/or alkaline-earth salts out-washed. The obtained fatty acid with a content to alkali and/or. Alkaline-earth ions below 10 ppm then direct can be metered to the oils and/or fats up to reaching an acid value of up to 60. By the possibility of metering free fatty acid the fatty acid resulting during other processes can become processed, whereby in the respect on the entire process a better yield results. Considered one z. B. , then the subsequent advantages result the transesterification of fats and/or oils with methanol in accordance with the DE 39 32 514 in accordance with the invention process:

- The amount at methanol, which can be admitted, can become reduced, there according to invention in the frame of the 2. Step of the Vorveresterung the methanol separated becomes and therefore, no longer, the transesterification the order stands.
- With the Glycerinphase in the form of soap separated free fatty acid can become recovered and into the process of the Vorveresterung introduced.

Examples

Comparison example 1 (V1)

1000 kg/h (1.5 mole) Kokosöl with an acid value of 10 (corresponding approx. 4 Gew. - were m< % free fatty acid) common with 200 kg/h (5.7 mole) methanol with a temperature of 62 DEG C by a catalyst bed from 2; 3> Ion exchange resin passed. The free fatty acid in the corresponding methyl esters became transferred. After the subsequent distillative removal of methanol and water the acid value amounted to 0,5.

Example 1 (B1)

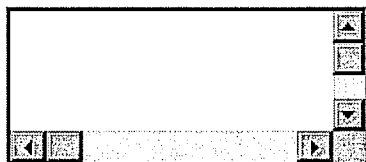
1000 kg/h (1.5 Mol/h) Kokosöl with an acid value of 10 analogous V1 common with 100 kg/h (2.8 Mol/h) methanol was m< with a temperature of 62 DEG C over a catalyst bed, existing from 1; 3> Catalyst resin passed. The acid value amounted to subsequent 1,5. The excess methanol was abdestilliert common with the developed water. Subsequent ones were metered 100 kg/h (2.8 Mol/h) methanol and common with the product mixture of the first conversion stage over a catalyst bed from 1 were m< 3> Ion exchange resin passed. The final acid number was with 0,3.

Example 2 (B2)

The reaction became 1 conducted as in the example, however the Kokosöl still 1 Gew became. - % washed fatty acid from the soap splitting, with a content to alkali and/or. Alkaline-earth ions below 10 ppm, added, whereby itself the acid value of the used oil on 13 elevated. After the first reaction step the acid value amounted to 2, after which second reaction step could an acid value from 0,4 achieved become.

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.



1. Method to the preparation of fat materials, with which one in the starting material contained free fatty acids in presence of acidic catalysts with alcohols esterified and the product mixture subsequent processed, characterised in that one
 - a) And the acid value leads fats and oils with an acid value of up to 60 together with low aliphatic alcohols over an acidic catalyst bed on 1 to 6 lowered, subsequent
 - b) from that 1. Vorveresterungsprodukt reaction water and excess alcohol separates,
 - c) the cleaned 1. Vorveresterungsprodukt bottom addition of other alcohol over an acidic catalyst bed leads and the acid value again thereby up to values from 0,1 to 0.9 lowered, and
 - d) 2. Vorveresterungsprodukt without other purification in actual known manner umestert and/or hydrogenated.
2. Process according to claim 1, characterised in that one the used oil and/or fat other fatty acids adds.
3. Method after the claims 1 and 2, characterised in that one per step 5 to 20 Gew. - % alcohol - related to the used oils and/or fats - uses.
4. Method after the claims 1 to 3, characterised in that one as catalysts of strong acidic cation exchange resins, which contain free sulfonic acid groups at polymer matrix and/or use with Alkylsulfonsäuresiloxan modified silica gels.
5. Method after the claims 1 to 4, characterised in that one low, aliphatic alcohols with 1 to 4 C-atoms begins.

6. Method after the claims 1 to 5, characterised in that one with use of ion exchange resins as catalyst with a temperature in the range 40 to 70 DEG C works, at use of catalysts on basis of modified silica gels at a temperature within the range of 40 to 150 DEG C.

7. Method after the claims 1 to 6, characterised in that one the developed water as well as the excess alcohol after the first step distillative separates.

8. Method after the claims 1 to 7, characterised in that one the developed water after the first step by means of Pervaporation, steam permeation and/or adsorption selective separates.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 00 025 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 07 C 69/30
C 07 C 67/60
C 07 C 67/08
// B01J 31/10

②1 Aktenzeichen: 196 00 025.4
②2 Anmeldetag: 3. 1. 96
④3 Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 196 00 025 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Gutsche, Bernhard, Dr., 40724 Hilden, DE; Jordan,
Volkmar, Dr., 48565 Steinfurt, DE; Wollmann,
Gerhard, Dr., 40723 Hilden, DE; Lindemann,
Manfred, Dr., 42719 Solingen, DE; Rigal, Jean,
Tournefeuille, FR; Armengaud, René, Boussens, FR;
Cormary, Bernard, Salies du Salat, FR

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 35 01 761 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Fettstoffen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettstoffen, bei dem man im Ausgangsstoff enthaltene freie Fettsäuren in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Alkoholen verestert und das Produktgemisch anschließend weiterverarbeitet. Als Ausgangsstoffe können Fette und/oder Öle mit einer Säurezahl von bis zu 60 eingesetzt werden. Diese werden

a) zusammen mit niederen aliphatischen Alkoholen über ein saures Katalysatorbett geleitet, dabei wird die Säurezahl auf einen Wert zwischen 1 und 6 erniedrigt, anschließend wird

b) aus dem 1. Vorveresterungsprodukt Reaktionswasser und überschüssiger Alkohol abgetrennt,

c) das gereinigte 1. Vorveresterungsprodukt wird unter Zugabe von weiterem Alkohol erneut über ein saures Katalysatorbett geleitet und die Säurezahl dabei auf Werte von 0,1 bis 0,9 erniedrigt, und

d) das 2. Vorveresterungsprodukt kann ohne weitere Reinigung in an sich bekannter Weise umgeestert und/oder hydriert werden.

DE 196 00 025 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 97 702 028/27

6/24

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettstoffen, bei dem zunächst die im Ausgangsmaterial enthaltenen Fettsäuren in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Alkoholen verestert und anschließend weiterverarbeitet werden.

Stand der Technik

Native Fette und Öle enthalten fast immer beträchtliche Mengen an freien Fettsäuren, wobei der Gehalt — je nach Ursprung des Materials und seiner Vorgeschichte — in einem weiten Bereich schwanken kann und fast immer oberhalb von 3 Gewichtsprozent liegt. Dieser Gehalt an freien Fettsäuren führt bei den unterschiedlichen Verfahren zur Weiterverarbeitung der Fette und Öle — wie z. B. der Hydrierung, Spaltung und insbesondere Umesterung — zu Problemen. Daher ist eine Vorbehandlung der Fette und Öle, bei der die Anteile an freien Fettsäuren durch Überführung in entsprechende Fettsäureester erniedrigt werden, erforderlich. Im Rahmen einer Vorveresterung können so die Fettsäuren in die entsprechenden Alkyl- und/oder Glycerinester überführt werden. Es ist ein Verfahren zur Veresterung von Fetten und Ölen bekannt, das in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei 240°C und 20 bar durchgeführt wird (Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 11 (1976), Seite 432). Diese Art der Vorveresterung mit Methanol setzt die Verwendung kostspieliger Druckreaktoren voraus. Ebenfalls aus der Literatur bekannt ist die Veresterung der freien Fettsäuren in Fetten und/oder Ölen mit monofunktionellen niederen Alkoholen, insbesondere Methanol, in homogener Phase mittels saurer Katalyse, z. B. unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator. Dieses Verfahren erfordert allerdings eine relative schwierige Katalysatorabtrennung. Durch Waschen mit Methanol können der Katalysator sowie das Reaktionswasser abgetrennt werden. Es ist dazu jedoch erforderlich, dem Öl ein flüssiges — im wesentlichen mit der Ölphase nicht mischbares — Schleppmittel zuzusetzen, bevorzugt wird Glycerin als Schleppmittel eingesetzt (DE OS 33 19 590). Die Nachteile dieses Verfahrens liegen besonders darin, daß eine unvollständige Abtrennung des Katalysators z. B. bei anschließender Hydrierung zur Inhibierung der entsprechenden Hydrierkatalysatoren führt. In der EP 0 192 035 ist ein Verfahren zur Entsäuerung nativer Fette und Öle beschrieben, bei dem saure feste Ionenaustauscherharze als Katalysatoren eingesetzt werden, und nach dessen Abtrennung vom Reaktionsgemisch das Reaktionswasser entfernt wird. Gemäß diesem Verfahren ist ein hoher Methanolüberschuß erforderlich um eine hinreichende Reduktion der Säurezahl zu erreichen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, ein technisch leicht durchzuführendes Verfahren zu entwickeln, mit dem man die Säurezahl von Fetten und/oder Ölen so weit senken kann, daß man diese anschließend direkt in an sich bekannter Weise weiterverarbeiten kann, z. B. Spalten, Umestern und/oder Hydrieren.

Beschreibung der Erfindung

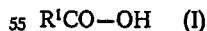
Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Fettstoffen, bei dem man im Ausgangsstoff enthaltene freie Fettsäuren in Gegenwart

saurer Katalysatoren mit Alkoholen verestert und das Produktgemisch anschließend weiterverarbeitet, in der Weise, daß man

- a) Fette und Öle mit einer Säurezahl von bis zu 60 zusammen mit niederen aliphatischen Alkoholen über ein saures Katalysatorbett leitet und dabei die Säurezahl auf einen Wert zwischen 1 und 6 erniedrigt, anschließend
 - b) aus dem 1. Vorveresterungsprodukt Reaktionswasser und überschüssigen Alkohol abtrennt,
 - c) das gereinigte 1. Vorveresterungsprodukt unter Zugabe von weiterem Alkohol erneut über ein saures Katalysatorbett leitet und die Säurezahl dabei auf Werte von 0,1 bis 0,9 erniedrigt, und
 - d) das 2. Vorveresterungsprodukt ohne weitere Reinigung in an sich bekannter Weise umestert und/oder hydriert.
- Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst ausgehend von Säurezahlen über 60, Säurezahlen von 0,4 und weniger erreicht werden können. Desweiteren ist nach der zweiten Stufe eine Abtrennung des Reaktionswassers nicht notwendig, wodurch weniger methanolhaltiges Abwasser anfällt und zusätzlich z. B. im Fall der bevorzugten Ausführungsform, einer nachfolgenden Umesterung, die Menge an zuzusetzendem niederem Alkohol reduziert werden kann, da mit dem Wasser auch der überschüssige Alkohol im Produkt verbleibt.

Fette und Öle

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien einzusetzenden Fette und/oder Öle können die üblichen natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fette oder Öle sein. Hierzu gehören beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Baumwollsaatöl, Rapsöl, Kokosöl, Erdnußöl, Olivenöl, Leinöl, Babassuöl, Teeöl, Olivenkernöl, Meadowfoamöl, Chaulmoograöl, Korianderöl, Sojaöl, Rizinusöl, Lardöl, Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöl, sowie Sonnenblumenöl und Rapsöl der alten und neuen Züchtung. Die Hauptbestandteile dieser Fette und Öle sind Glyceride verschiedener Arten von Fettsäuren, die beträchtliche Mengen an Verunreinigungen wie etwa Aldehydverbindungen, Phospholipidverbindungen und freie Fettsäuren enthalten. Diese Materialien können direkt eingesetzt werden. Neben den natürlichen Fettsäureglyceriden können auch synthetische Fettsäureglyceride eingesetzt werden, die man z. B. durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren erhält. Unter Fettsäuren sind dabei aliphatische Carbonsäuren der Formel (I) zu verstehen,



in der R^1CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 und/oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronsäure; Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roe-

len'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Als Fettsäureglyceride im Sinne der vorliegenden Erfindung können sowohl Fettsäuretriglyceride, als auch entsprechende Fettsäurepartialglyceride, wie Mono- und Diglyceride sowie deren Mischungen eingesetzt werden.

Die Säurezahl der natürlichen Fette und Öle, und damit ihr Gehalt an freien Fettsäuren kann in weiten Bereichen schwanken. So liegt beispielsweise die Säurezahl des handelsüblichen rohen Kokosöls nicht über 20. Bei anderen Pflanzenölen liegt die Säurezahl guter Qualitäten unter 10; bei minderen Qualitäten können Werte von 20 bis 25 beobachtet werden. Technische Talge, die nach ihrer Säurezahl bewertet und gehandelt werden besitzen — einem Gehalt an freien Fettsäuren von 1 bis 20 Gewichtsprozent entsprechend — Säurezahlen von 1 bis 40, wobei gelegentlich auch noch höhere Werte auftreten können. In extremen Fällen kann die Säurezahl des Ausgangsmaterials Werte von 60 und darüber erreichen.

Alkohole

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die genannten Fette und Öle mit niederen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z. B. Butanol, Isopropanol, Propanol, Ethanol und/oder Methanol umgesetzt werden. Daneben können auch wasserlösliche Polyole wie z. B. Ethylenglycol und/oder Glycerin eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Methanol, Ethanol und/oder Glycerin eingesetzt.

Katalysatoren

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können saure Veresterungskatalysatoren, insbesondere stark saure Kationenaustauscherharze, mit freien Sulfonsäuregruppen an einer Polymermatrix und/oder mit Alkylsulfonsäuresiloxan modifiziertes Kieselgel eingesetzt werden. Erfindungsgemäß geeignete Katalysatoren sind besonders solche Harztypen mit makroporöser Struktur, die aufgrund der großen Oberfläche einen intensiven Kontakt zwischen der Ölphase und der Feststoffphase ermöglichen. Geeignete Katalysatortypen sind in der Literatur vielfach benannt z. B. in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 8. Band. München-Berlin 1957, Seiten 806 bis 817. Typische Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Katalysatoren sind die von der Firma Bayer unter dem Warenzeichen Lewatit® vertriebenen Austauscherharze, sowie die von der Firma Rohm und Haas unter dem Namen Amberlyst® vertriebenen Katalysatoren. Anorganische Katalysatoren auf Basis modifizierten Kieselgels, wie sie im BMFT-Bericht BED/22-0319035A, 9191 beschrieben sind und wie sie von der Firma Degussa unter dem Handelsnamen Deloxan® ASP vertrieben werden, eignen sich ebenfalls. Besonders bevorzugt werden folgende Katalysatoren eingesetzt: K 2631 der Firma Bayer, Amberlyst® 15 DRY, 15 WET, 16 DRY, 16 WET sowie 36 DRY und 36 WET der Firma Rohm und Haas.

Verfahren

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der in den Tri-

glyceridgemischen des Ausgangsmaterials vorhandene Anteil an freien Fettsäuren in Gegenwart der sauren Kationenaustauscherharze mit im Überschuß vorhandenem Alkohol verestert. Als Ausgangsmaterial eignen sich dabei Fette und/oder Öle mit einer Säurezahl von bis zu 60, beispielsweise zwischen 5 und 60, vorzugsweise zwischen 6 und 40, insbesondere zwischen 8 und 25. Diese werden gemeinsam mit 5 bis 20 vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% — bezogen auf die eingesetzten Fette und/oder Öle — eines niederen Alkohols über das Katalysatorbett geleitet. Nach der ersten Reaktionsstufe kann diese Säurezahl auf einen Wert zwischen 1 und 4, vorzugsweise zwischen 1,5 und 3 reduziert werden. Die anschließende Abtrennung des Reaktionswassers gemeinsam mit dem überschüssigen Alkohol erfolgt bevorzugt mittels eines Fallfilmverdampfers, denkbar sind jedoch auch andere Verfahren wie z. B. per Rektifikation. Besonders bevorzugt sind Verfahren, die eine selektive Abtrennung des Wassers ermöglichen, d. h. bei denen der überschüssige Alkohol im Vorprodukt verbleibt und für die weitere Veresterung zur Verfügung steht. In diesem Sinne lassen sich Trocknungsmittel wie z. B. Molekularsiebe einsetzen, weiterhin zur selektiven Adsorption geeignet sind auch Hydrogele. Daneben kann die Abtrennung des Wassers auch mittels Pervaporation oder Dampfpermeation erfolgen. Für die zweite Reaktionsstufe werden erneut 5 bis 20, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% — bezogen auf die eingesetzten Fette und/oder Öle — niederen Alkohols zugespeist und gemeinsam mit dem 1. Vorveresterungsprodukt über ein weiteres Katalysatorbett geleitet. Anschließend erhält man Fette und/oder Öle mit einer Säurezahl von 0,1 bis 0,9. Diese können direkt, ohne Aufarbeitung weiterverarbeitet werden, das Reaktionswasser sowie der überschüssige Alkohol können im Produkt verbleiben, ohne die nachfolgende Weiterverarbeitung negativ zu beeinträchtigen. Besonders vorteilhaft ist, daß bei einer nachfolgenden Umesterung, vorzugsweise durchgeführt gemäß der DE 39 32 514, der Gehalt an zuzusetzendem niederen Alkohol reduziert werden kann.

Die Reaktion wird unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen durchgeführt, um so eine mögliche Umesterung der Triglyceride mit dem Alkohol zu vermeiden. Die Reaktionstemperatur ist abhängig vom Katalysator und dessen thermischer Stabilität. Beim Einsatz der Ionenaustauscherharze arbeitet man bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70, insbesondere 50 bis 65°C. Die modifizierten Kieselgele weisen eine bessere thermische Stabilität auf, daher kann bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150, insbesondere 55 bis 120°C gearbeitet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 55 bis 65°C unter Einsatz von Methanol als Alkoholkomponente und unter Verwendung eines sauren Ionenaustauscherharzes als Katalysator. Die Reaktion kann auch bei erhöhtem Druck, beispielsweise 2 bis 5 bar, durchgeführt werden. Es sind dazu keine speziellen Druckreaktoren erforderlich.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform bei der man dem eingesetzten Öl und/oder Fett noch weitere Fettsäuren zusetzt. Diese Fettsäuren stammen vorzugsweise aus der bei der Umesterung anfallenden Glycerinphase, in der sie zunächst in Form der entsprechenden Seife vorliegen. Durch Zugabe von Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, lassen sich die Fettsäuren freisetzen. Anschließend werden noch die entsprechenden Alkali- und/oder Erdalkalisalze herausgewaschen.

Die erhaltene Fettsäure mit einem Gehalt an Alkali- bzw. Erdalkalitionen unterhalb von 10 ppm kann dann direkt zu den Ölen und/oder Fetten zudosiert werden bis zum Erreichen einer Säurezahl von bis zu 60. Durch die Möglichkeit der Zudosierung freier Fettsäure kann die in anderen Prozessen anfallende Fettsäure weiterverarbeitet werden, wodurch sich im Bezug auf den Gesamtprozeß eine bessere Ausbeute ergibt. Betrachtet man z. B. die Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit Methanol gemäß der DE 39 32 514, so ergeben sich gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende Vorteile:

- Die zuzugebende Menge an Methanol kann reduziert werden, da erfindungsgemäß im Rahmen der 2. Stufe der Vorveresterung das Methanol nicht mehr abgetrennt wird und daher zur Umesterung zur Verfügung steht.
- Die mit der Glycerinphase in Form von Seife abgetrennte freie Fettsäure kann zurückgewonnen und in den Prozeß der Vorveresterung eingebracht werden.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1 (V1)

1000 kg/h (1,5 Mol) Kokosöl mit einer Säurezahl von 10 (entsprechend ca. 4 Gew.-% freie Fettsäure) wurden gemeinsam mit 200 kg/h (5,7 Mol) Methanol bei einer Temperatur von 62°C durch ein Katalysatorbett aus 2 m³ Ionenaustauscherharz geleitet. Dabei wurde die freie Fettsäure in den entsprechenden Methylester überführt. Nach der anschließenden destillativen Entfernung von Methanol und Wasser betrug die Säurezahl 0,5.

Beispiel 1 (B1)

1000 kg/h (1,5 Mol/h) Kokosöl mit einer Säurezahl von 10 wurden analog VI gemeinsam mit 100 kg/h (2,8 Mol/h) Methanol bei einer Temperatur von 62°C über ein Katalysatorbett, bestehend aus 1 m³ Katalysatorharz geleitet. Die Säurezahl betrug anschließend 1,5. Das überschüssige Methanol wurde gemeinsam mit dem entstandenen Wasser abdestilliert. Anschließend wurden 100 kg/h (2,8 Mol/h) Methanol zudosiert und gemeinsam mit dem Produktgemisch der ersten Umsetzungsstufe über ein Katalysatorbett aus 1 m³ Ionenaustauscherharz geleitet. Die Endsäurezahl lag bei 0,3.

Beispiel 2 (B2)

Die Reaktion wurde wie in dem Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde dem Kokosöl noch 1 Gew.-% gewaschene Fettsäure aus der Seifenspaltung, mit einem Gehalt an Alkali- bzw. Erdalkalitionen unterhalb von 10 ppm, zugesetzt, wodurch das sich die Säurezahl des eingesetzten Öls auf 13 erhöhte. Nach der ersten Reaktionsstufe betrug die Säurezahl 2, nach der zweiten Reaktionsstufe konnte eine Säurezahl von 0,4 erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettstoffen, bei dem man im Ausgangsstoff enthaltene freie Fettsäuren in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Al-

kohlen verestert und das Produktgemisch anschließend weiterverarbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Fette und Öle mit einer Säurezahl von bis zu 60 zusammen mit niederen aliphatischen Alkoholen über ein saures Katalysatorbett leitet und dabei die Säurezahl auf 1 bis 6 erniedrigt, anschließend
- b) aus dem 1. Vorveresterungsprodukt Reaktionswasser und überschüssigen Alkohol abtrennt,
- c) das gereinigte 1. Vorveresterungsprodukt unter Zugabe von weiterem Alkohol erneut über ein saures Katalysatorbett leitet und die Säurezahl dabei bis auf Werte von 0,1 bis 0,9 erniedrigt, und
- d) das 2. Vorveresterungsprodukt ohne weitere Reinigung in an sich bekannter Weise umestert und/oder hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem eingesetzten Öl und/oder Fett weitere Fettsäuren zusetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Stufe 5 bis 20 Gew.-% Alkohol — bezogen auf die eingesetzten Öle und/oder Fette — einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren stark saure Kationenaustauscherharze, die freie Sulfonsäuregruppen an einer Polymermatrix enthalten und/oder mit Alkylsulfonsäuresiloxan modifizierte Kieselgele einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man niedere, aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Einsatz von Ionenaustauscherharzen als Katalysator bei einer Temperatur im Bereich 40 bis 70°C arbeitet, bei Verwendung von Katalysatoren auf Basis von modifizierten Kieselgelen bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Wasser sowie den überschüssigen Alkohol nach der ersten Stufe destillativ abtrennt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Wasser nach der ersten Stufe mittels Pervaporation, Dampfpermeation und/oder Adsorption selektiv abtrennt.